

PAT-NO: JP408268760A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08268760 A  
TITLE: CERAMIC HEATER AND ITS PRODUCTION  
PUBN-DATE: October 15, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KURANO, ATSUSHI  
ANDO, IKUYA  
YAMADA, KATSUNORI  
KAMIYA, NOBUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPONDENSO CO LTD  
TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

COUNTRY

N/A  
N/A

APPL-NO: JP07113930

APPL-DATE: April 14, 1995

INT-CL (IPC): C04B035/584, C04B035/565 , C04B035/573 , C04B035/591  
, C04B035/58 , F23Q007/00 , H05B003/14

ABSTRACT:

PURPOSE: To optionally and easily set the rate of change in resistance of a ceramic heater and to improve durability and productivity of the heater by specifying the compositional ratios of the components of an electrically conductive ceramic body which is obtained by molding a powdery mixture of specific raw materials and sintering the resultant molding to form a specific reaction product structure.

CONSTITUTION: In this production, a powdery raw material consists of 50.0wt.% of powdery Si<SB>3</SB>N<SB>4</SB> having a 10 $\mu$ m average

Best Available Copy

particle  
 size, 25.0 to 48.5wt.% of powdery  $\text{MoSi}_2$  having a  $1\mu\text{m}$  average  
 particle size and 1.5 to 25wt.% of powdery  $\beta\text{-SiC}$  having a  
 $0.3\mu\text{m}$  average  
 particle size. To 100 pts.wt. of this powdery raw material, 10  
 pts.wt. of  
 powdery  $\text{B}_2\text{O}_3$  is added as a sintering assistant and  
 they are  
 mixed together while stirring through adding a solvent and the  
 resultant  
 mixture is dried and, thereafter, a binder is added to the dried  
 mixture and  
 they are kneaded together to obtain a powdery mixture for a  
 conductive ceramic  
 body. The powdery mixture for the conductive ceramic body and a  
 powdery  
 mixture for an insulating ceramic body used as a supporting body 3  
 are employed  
 for molding an integrally molded body provided with built-in  
 electrode wires 4  
 and 5 by injection molding and the integrally molded body is sintered  
 at  
 $1750^\circ\text{C}$  in an Ar atmosphere to form the conductive ceramic body.  
 By the  
 reaction caused at the time of performing the sintering,  
 $\text{Mo}_5\text{XSi}_3\text{C}_1\text{Y}$  ( $0 \leq X \leq 2$ ,  $0 \leq Y \leq 1$ ) is  
 formed  
 and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{MoSi}_2$  and  
 $\text{Mo}_5\text{XSi}_3\text{C}_1\text{Y}$  have their respective  
 structures in  
 areas continuous to each other.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-268760

(43) 公開日 平成8年(1996)10月15日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/584			C 0 4 B 35/58	1 0 2 G
35/565				1 0 6 A
35/573			F 2 3 Q 7/00	X
35/591		0380-3K	H 0 5 B 3/14	B
35/58	1 0 6		C 0 4 B 35/56	1 0 1 K
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-113930

(22) 出願日 平成7年(1995)4月14日

(31) 優先権主張番号 特願平7-39067

(32) 優先日 平7(1995)2月2日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004260

日本電装株式会社

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41番地の1

(72) 発明者 倉野 敦

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

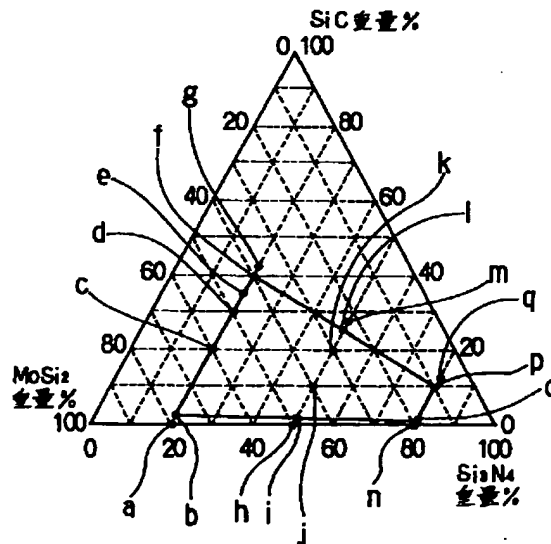
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックヒータ及びその製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 抵抗変化率を任意にかつ容易に設定でき、耐久性及び生産性に優れた、セラミックヒータ及びその製造方法を提供すること。

【構成】 外部から供給される電力により発熱可能な導電性セラミック体を有する。導電性セラミック体は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{MoSi}_2$  と  $\text{SiC}$  とよりなる原料粉末に、金属化合物よりなる焼結助材を添加、混合してなる混合粉末を用い、該混合粉末を成形し、加熱焼結したものである。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は、上記原料粉末の総量100重量%に対して、20~80重量%含有されている。 $\text{SiC}$  の重量比に対する  $\text{MoSi}_2$  の重量比は1~40である。また、 $\text{SiC}$  の代わりに、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Mo}$  の炭化物、 $\text{Mo}$  のホウ化物からなる添加材を添加、混合してもよい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 外部から供給される電力により発熱可能な導電性セラミック体を有するセラミックヒータにおいて、上記導電性セラミック体は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{MoSi}_2$  と  $\text{SiC}$  とよりなる原料粉末に、焼結助材を添加、混合してなる混合粉末を用い、該混合粉末を成形し、加熱焼結したものであり、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は、上記原料粉末の総量100重量%に対して、20～80重量%含有されており、 $\text{MoSi}_2$  と  $\text{SiC}$  との重量比 ( $\text{MoSi}_2$  の重量%/  $\text{SiC}$  の重量%) は1～40であり、且つ、焼結時の反応で少なくとも  $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ,  $0 \leq y < 1$ ) を形成させ、焼結後は少なくとも  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{MoSi}_2$  と  $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$  とが混在し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子を包む少なくとも  $\text{MoSi}_2$  と  $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$  粒子とが互いに連続する組織を有していることを特徴とするセラミックヒータ。

【請求項2】 外部から供給される電力により発熱可能な導電性セラミック体を有するセラミックヒータの製造方法において、上記導電性セラミック体は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{MoSi}_2$  と  $\text{SiC}$  とよりなる原料粉末に、焼結助材を添加、混合してなる混合粉末を用い、該混合粉末を成形し、加熱焼結したものであり、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は、上記原料粉末の総量100重量%に対して、20～80重量%含有されており、 $\text{MoSi}_2$  と  $\text{SiC}$  との重量比 ( $\text{MoSi}_2$  の重量%/  $\text{SiC}$  の重量%) は1～40であることを特徴とするセラミックヒータの製造方法。

【請求項3】 外部から供給される電力により発熱可能な導電性セラミック体を有するセラミックヒータにおいて、上記導電性セラミック体は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{MoSi}_2$  と金属  $\text{Mo}$ 、 $\text{Mo}$  の炭化物又は  $\text{Mo}$  のホウ化物の中から選ばれる1種又は2種以上の添加材とよりなる原料粉末に、焼結助材を添加、混合してなる混合粉末を用い、該混合粉末を成形し、加熱焼結したものであり、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は、上記原料粉末の総量100重量%に対して、20～80重量%含有されており、上記原料粉末の総量100重量%に対する、 $\text{MoSi}_2$  に含まれる  $\text{Mo}$  の重量比を  $A$  重量%とし、上記添加材に含まれる  $\text{Mo}$  の重量比を  $B$  重量%としたとき、上記  $A$ 、 $B$  には、 $0.025 \leq B/A \leq 3$  の関係が成り立ち、且つ、焼結時に少なくとも  $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ,  $0 \leq y < 1$ ) を形成させ、焼結後は少なくとも  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{MoSi}_2$  と  $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$  とが混在し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子を包む少なくとも  $\text{MoSi}_2$  粒子と  $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$  粒子とが互いに連続する組織を有していることを特徴とするセラミックヒータ。

【請求項4】 外部から供給される電力により発熱可能な導電性セラミック体を有するセラミックヒータの製造方法において、上記導電性セラミック体は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{MoSi}_2$  と金属  $\text{Mo}$ 、 $\text{Mo}$  の炭化物又は  $\text{Mo}$  のホウ化物の中から選ばれる1種又は2種以上の添加材とより

なる原料粉末に、焼結助材を添加、混合してなる混合粉末を用い、該混合粉末を成形し、加熱焼結したものであり、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は、上記原料粉末の総量100重量%に対して、20～80重量%含有されており、上記原料粉末の総量100重量%に対する、 $\text{MoSi}_2$  に含まれる  $\text{Mo}$  の重量比を  $A$  重量%とし、上記添加材に含まれる  $\text{Mo}$  の重量比を  $B$  重量%としたとき、上記  $A$ 、 $B$  には、 $0.025 \leq B/A \leq 3$  の関係が成り立つことを特徴とするセラミックヒータの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ディーゼルエンジンのセラミックブロープラグ等に用いられるセラミックヒータ及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】 高耐熱性のセラミックヒータは各種製品への用途が広がってきた。そのため、セラミックヒータに用いられる導電体セラミック体の常温抵抗値と抵抗変化率 (常温抵抗値と高温抵抗値の比) への要求が多様化している。ここで、常温抵抗値は導電部の断面積、長さ、又は導電材料の組成を変えて容易に変更できるが、抵抗変化率は導電材料によりほぼ一義的に決まり、抵抗変化率を変えるには導電材料の変更が必要となる。

【0003】 任意の抵抗変化率を得る方法としては、例えば、特開昭60-28194号公報に示されているように、 $\text{MoSi}_2$  と  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (焼結助材) を原料とし、ホットプレス時の雰囲気ガスを窒素ガスとアルゴンガスとの混合比を変える。これにより、焼結後に形成される  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  と  $\text{MoSi}_2$  の比率を変えて、抵抗変化率の大きい  $\text{MoSi}_2$  と抵抗変化率の小さい  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  との間において、導電材料の任意の抵抗変化率を得ることができる。

【0004】 この方法により得た導電材料について、発明者らは抵抗変化率の試験を行った。抵抗変化率は、常温抵抗値に対する1000℃での抵抗値の比として求めた。 $\text{MoSi}_2$  の抵抗変化率は5.0であり、 $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  の抵抗変化率は1.4となった。そして、両材の混在比率を変えることにより、上記公報の抵抗変化率を有する導電体セラミック体が得られることが確認された。

## 【0005】

【解決しようとする課題】 しかしながら、上記公報のように、混合ガスの窒素分圧を0.3気圧以上になると、通電試験による耐久後に抵抗値が上昇して耐久性が不十分となる。逆に混合ガスの窒素分圧が低いと、 $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  の生成量が少なく、任意の抵抗変化率が設定できない。そのため、 $\text{MoSi}_2$  と  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  との抵抗変化率の間において、任意な抵抗変化率を有し、且つ耐久性に優れた導電材料を得ることが困難である。

【0006】 そこで、耐久性に関し鋭意研究した。その結果、耐久後の抵抗値上昇は、通電高温下において、発

10

20

30

40

50

熱体の最高温度部のアラス側および支持体中央に存在する金属酸化物よりなる焼結助材により形成された粒界ガラスが移動すること、粒界ガラスが分解しその中の酸素原子が最高温度部のアラス側に拡散することにより、拡散した酸素が最高温度部のアラス側で $\text{MoSi}_2$ と反応して表面で分解が起こるとともに表面層が $\text{MoSi}_2$ から変化することにより導電パスが切断されるためであることがわかった。即ち、粒界ガラスの耐熱性は不十分であった。しかし、窒素分圧が粒界ガラスの移動及び粒界ガラスの分解に与える影響は、判明しなかった。

【0007】また、通常、セラミックヒータの生産設備は生産能力が大きく、設備導入費も高い。そのため、導電材料の多種多様の常温抵抗値と抵抗変化率とに合わせた設備を導入することは困難である。それ故、1台の設備で効率的な生産が必須となる。しかし、多種多様のヒータの生産は、焼結時の窒素ガスとアルゴンガスとの混合比をその都度調整する必要がある、混合比を間違えやすく、管理面が煩雑となるとともに、生産性が悪い。

【0008】また、特開昭59-8293号公報、特開昭62-82685号公報、特開平1-317170号公報にも、種々のセラミックヒータが開示されているが、いずれも抵抗変化率の容易な設定と耐久性とを満足するものではない。

【0009】本発明はかかる従来の問題点に鑑み、抵抗変化率を任意にかつ容易に設定でき、耐久性及び生産性に優れた、セラミックヒータ及びその製造方法を提供しようとするものである。

表1 (図3の主要点の組成)

試料	$\text{Si}_3\text{N}_4$ (重量%)	$\text{MoSi}_2$ (重量%)	$\text{SiC}$ (重量%)
b	20.0	78.0	2.0
f	20.0	40.0	40.0
p	80.0	10.0	10.0
o	80.0	19.5	0.5

【0013】 $\text{Si}_3\text{N}_4$ は、原料粉末100重量%の中に、20~80重量%含まれている。20重量%未満の場合には、導電性セラミック体の高強度化を実現する $\text{Si}_3\text{N}_4$ が少なくなりすぎ、使用中にクラックが発生するおそれがあり、実用に供することができない。一方、80重量%を超える場合には、導電性セラミック体の耐久性が不足し実用化が困難となる。この理由は、絶縁性セラミックである $\text{Si}_3\text{N}_4$ の量が多くなりすぎ、導電パスの断面積が小さくなってしまい、通電時のストレスが過大となり導電部の変質が促進するものと考えられる。上記導電パスとは、連続した導体セラミック体の経路をいう。また、導電部とは $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子を包み、連続した導電セラミックとの混合組織をいう。

【0014】 $\text{MoSi}_2$ と $\text{SiC}$ との重量比( $\text{MoSi}_2$ の重量%/ $\text{SiC}$ の重量%)は、1~40である。この範囲内において上記重量比を増加すると、抵抗変化率※50

#### \*【0010】

【課題の解決手段】本願に係る第1発明は、外部から供給される電力により発熱可能な導電性セラミック体を有するセラミックヒータにおいて、上記導電性セラミック体は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ と $\text{MoSi}_2$ と $\text{SiC}$ とよりなる原料粉末に、焼結助材を添加、混合してなる混合粉末を用い、該混合粉末を成形し、加熱焼結したものであり、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ は、上記原料粉末の総量100重量%に対して、20~80重量%含有されており、 $\text{MoSi}_2$ と $\text{SiC}$ との重量比( $\text{MoSi}_2$ の重量%/ $\text{SiC}$ の重量%)は1~40であり、且つ、焼結時の反応で少なくとも $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ,  $0 \leq y < 1$ )を形成させ、焼結後は少なくとも $\text{Si}_3\text{N}_4$ と $\text{MoSi}_2$ と $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$ とが混在し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子を包む少なくとも $\text{MoSi}_2$ と $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$ 粒子とが互いに連続する組織を有していることを特徴とするセラミックヒータにある。

【0011】本発明において最も注目すべきことは、導電性セラミック体が、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ と $\text{MoSi}_2$ と $\text{SiC}$ とよりなる原料粉末を用い、これらの配合比が、図3に示す三元組成図の4点b, f, p, oを直線により結ぶ四辺形で囲まれる範囲(b, f, p, oを結ぶ直線上も含む)内にあることである。上記のb, f, p, oの組成は、表1に示す値(小数点第2桁目を四捨五入した値)である。

#### 【0012】

#### 【表1】

※は増加し、逆に減少すると抵抗変化率も減少する。そして、重量比が1未満の場合には、導電性セラミック体の抵抗変化率の変動はみられない。逆に、重量比が40を超える場合には、導電性セラミック体の耐久性が低下するという問題がある。

【0015】上記原料粉末には、焼結助材が添加、混合される。該焼結助材としては、例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 等の金属酸化物、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 等の希土類元素を含む金属酸化物、 $\text{AlN}$ 等の金属化合物、またはSi等の金属のグループから選ばれる1種又は2種以上を用いることができる。上記焼結助材は、上記原料粉末100重量部に対して、3~30重量部添加、混合されていることが好ましい。3重量部未満の場合には、焼結性が悪化するおそれがある。一方、30重量部を超える場合には、比抵抗が

大きくなるおそれがある。その上、耐熱性も著しく低下するおそれがある。

【0016】上記原料粉末と焼結助材とよりなる上記混合粉末を成形、加熱焼結すると、 $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ,  $0 \leq y < 1$ ) が形成される。 $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$  は、 $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$  が基本組成であるが、5つのMo原子の中の2つは格子欠陥を起こしやすく、Cも格子欠陥を起こしやすいため、 $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$  と表している。

【0017】次に、上記セラミックヒータを製造する方法としては、例えば、外部から供給される電力により発熱可能な導電性セラミック体を有するセラミックヒータの製造方法において、上記導電性セラミック体は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{MoSi}_2$  と  $\text{SiC}$  とよりなる原料粉末に、焼結助材を添加、混合してなる混合粉末を用い、該混合粉末を成形し、加熱焼結したものであり、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は、上記原料粉末の総量100重量%に対して、20~80重量%含有されており、 $\text{MoSi}_2$  と  $\text{SiC}$  との重量比 ( $\text{MoSi}_2$  の重量%/  $\text{SiC}$  の重量%) は1~40であることを特徴とするセラミックヒータの製造方法がある。

【0018】加熱焼結するための焼成雰囲気は、非酸化性雰囲気であることが好ましい。これにより、導電性セラミックの変質を少なくすることができる。非酸化性雰囲気は、例えばアルゴンガスによりつくることができるが、本発明の効果が得られればいかなる雰囲気でもよい。

【0019】焼成温度は本発明の効果が得られる温度であればよい。焼成方法は、例えばホットプレス法があるが、これに限定されることなく、本発明の効果が得られいかなる方法でもよい。尚、上記混合粉末は、有機物質系のバインダと混合され、所望形状に成形される。この際、可塑剤を添加、混合することができる。

【0020】次に、本願に係る第2発明は、外部から供給される電力により発熱可能な導電性セラミック体を有するセラミックヒータにおいて、上記導電性セラミック体は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{MoSi}_2$  と金属Mo、Moの炭化物又はMoのホウ化物の中から選ばれる1種又は2種以上の添加材とよりなる原料粉末に、焼結助材を添加、混合してなる混合粉末を用い、該混合粉末を成形し、加熱焼結したものであり、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は、上記原料粉末の総量100重量%に対して、20~80重量%含有されており、上記原料粉末の総量100重量%に対する、 $\text{MoSi}_2$  に含まれるMoの重量比をA重量%とし、上記添加材に含まれるMoの重量比をB重量%としたとき、上記A、Bには、 $0.025 \leq B/A \leq 3$  の関係が成り立ち、且つ、焼結時に少なくとも  $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ,  $0 \leq y < 1$ ) を形成させ、焼結後は少なくとも  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{MoSi}_2$  と  $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$  とが混在し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子を包む少なくともMo

$\text{Si}_2$  粒子と  $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$  粒子とが互いに連続する組織を有していることを特徴とするセラミックヒータにある。

【0021】本発明において最も注目すべきことは、導電性セラミック体の原料が、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  と、 $\text{MoSi}_2$  と、金属Mo、Moの炭化物、又はMoのホウ化物の中から選ばれる1種又は2種以上からなる添加材とよりなる原料粉末を用いたものであること、 $\text{MoSi}_2$  に含まれるMoの量 (A重量%) と添加材に含まれるMoの量 (B重量%) との比 (B/A) を0.025~3としたことである。

【0022】Moの存在下では、 $\text{MoSi}_2$  はMoと反応して  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  になり、Moと炭素との存在下では  $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ,  $0 \leq y < 1$ ) になる。 $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$  は、 $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$  が基本組成であるが、第1発明と同様に、MoとCとが格子欠陥を起こし易いため、 $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$  と表している。その他は、上記の第1発明と同様である。

【0023】上記セラミックヒータを製造する方法としては、例えば、外部から供給される電力により発熱可能な導電性セラミック体を有するセラミックヒータの製造方法において、上記導電性セラミック体は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{MoSi}_2$  と金属Mo、Moの炭化物又はMoのホウ化物の中から選ばれる1種又は2種以上の添加材とよりなる原料粉末に、焼結助材を添加、混合してなる混合粉末を用い、該混合粉末を成形し、加熱焼結したものであり、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は、上記原料粉末の総量100重量%に対して、20~80重量%含有されており、上記原料粉末の総量100重量%に対する、 $\text{MoSi}_2$  に含まれるMoの重量比をA重量%とし、上記添加材に含まれるMoの重量比をB重量%としたとき、上記A、Bには、 $0.025 \leq B/A \leq 3$  の関係が成り立つことを特徴とするセラミックヒータの製造方法がある。

【0024】

【作用及び効果】上記第1発明のセラミックヒータにおいては、焼結時に、一部の  $\text{SiC}$  は  $\text{Si}$  と  $\text{C}$  に分解する。 $\text{Si}$  はガス化して飛散する。 $\text{C}$  は一部の  $\text{MoSi}_2$  と反応して  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  より抵抗変化率が小さい  $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$  となる。導電パスでは、少なくとも  $\text{MoSi}_2$  と  $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$  との混在組織となる。

【0025】また、導電部では、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子を包む少なくとも  $\text{MoSi}_2$  と  $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$  とが互いに連続する組織となる。即ち、 $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$  は、 $\text{MoSi}_2$  と共に混在して導電パスを形成する。また、この  $\text{MoSi}_2$  と  $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$  との混在組織は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子を包み、連続した組織からなる導電部を構成する。上記の  $\text{MoSi}_2$  と  $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_3\text{C}_{1-y}$  とは、導電材であり、これらの総量により常温抵抗値が決定される。

【0026】そして、 $\text{SiC}$  の添加量を増やす場合には

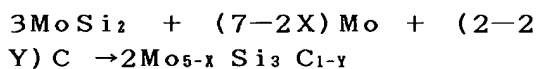
Mo<sub>5-X</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-Y</sub>の形成量が増加し、逆にSiCの添加量を減らす場合にはMo<sub>5-X</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-Y</sub>の形成量が減少する。このようにして、SiCの添加量を増減することにより、MoSi<sub>2</sub>とMo<sub>5-X</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-Y</sub>との生成比率が変化する。MoSi<sub>2</sub>は抵抗変化率が大きく、Mo<sub>5-X</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-Y</sub>は抵抗変化率が小さい。そのため、導電性セラミック体の抵抗変化率は、MoSi<sub>2</sub>とMo<sub>5-X</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-Y</sub>との生成比率により決定される。

【0027】従って、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の添加量と、MoSi<sub>2</sub>の添加量と、SiCの添加量とを変更するのみで、一定のホットプレス条件下において任意の常温抵抗値と任意の抵抗変化率とを、容易に得ることができる。

【0028】また、分解しないSiCの大部分は、焼結助材により形成される粒界ガラスの中に取り込まれて、その他の微細なSiCはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の中に取り込まれる。これにより、粒界ガラス内の元素の拡散及び粒界ガラスの分解が抑制され、粒界ガラスの耐久性が向上する。そのため、耐久性の高いセラミックヒータを得ることができる。

【0029】また、上記セラミックヒータの製造方法によれば、上記の優れたセラミックヒータを容易に製造することができる。

【0030】次に、本願第2発明のセラミックヒータにおいては、焼結時、本発明の導電性セラミック体の組成では、一部のMoSi<sub>2</sub>と添加材のMoと有機物質の分解残留物たる炭素若しくは添加材に含まれる炭素との間に、



なる反応が起こり、Mo<sub>5-X</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-Y</sub>が生成する。

【0031】上記Mo<sub>5-X</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-Y</sub>の生成量は、添加材の量により決まり、本発明のように適当な添加量にすれば、MoSi<sub>2</sub>とMo<sub>5-X</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-Y</sub>とを混在させることができ、その結果、導電パスは少なくともMoSi<sub>2</sub>とMo<sub>5-X</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-Y</sub>との混在組織となり、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粒子を包む少なくともMoSi<sub>2</sub>とMo<sub>5-X</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-Y</sub>とが互いに連続する導電部組織となる。

【0032】ここに、常温抵抗値は導電材であるMoSi<sub>2</sub>とMo<sub>5-X</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-Y</sub>との総量により決まり、抵抗変化率は抵抗変化率の大きいMoSi<sub>2</sub>と抵抗変化率の小さいMo<sub>5-X</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-Y</sub>の比で決まる。

【0033】従って、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の添加量とMoSi<sub>2</sub>の添加量と添加材の添加量との重量比を変えれば、一定のホットプレス条件下において、任意の常温抵抗値と任意の抵抗変化率を容易に得ることができる。また、添加材の余剰炭素又はホウ素の大部分は、焼結助材により形成される粒界ガラス中に取り込まれる。これにより、粒界ガラスの移動及び粒界ガラスの分解が抑制され、粒界ガラスの耐久性が向上する。そのため、セラミックヒータの

耐久性が高くなる。

【0034】また、上記セラミックヒータの製造方法によれば、上記の優れたセラミックヒータを容易に製造することができる。

【0035】以上のごとく、本発明にかかるセラミックヒータによれば、多種多様のヒータ生産において、加熱焼結時に窒素とアルゴンガスの混合比をその都度調整する必要がなく、セラミックヒータの耐久性及び生産性を高くすることができる。

【0036】本発明によれば、抵抗変化率を任意にかつ容易に設定でき、耐久性及び生産性に優れた、セラミックヒータ及びその製造方法を提供することができる。

【0037】

【実施例】

実施例1

本発明の実施例にかかるセラミックヒータについて、図1、図2を用いて説明する。本例のセラミックヒータは、ディーゼルエンジン用のグローブプラグに用いたものである。

20 【0038】セラミックヒータ1は、図1に示すごとく、電極線4、5により外部から供給される電力によって発熱可能な発熱体2を有している。発熱体2は、導電性セラミック体であって、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>（平均粒径10μm）とMoSi<sub>2</sub>（平均粒径1μm）とSiC（平均粒径0.3μm）とよりなる原料粉末に、焼結助材としてのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加、混合し、成形し、加熱焼成したものである。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>は、原料粉末の総量100重量%に対して50重量%含有されている。MoSi<sub>2</sub>とSiCとの重量比（MoSi<sub>2</sub>の重量%/SiCの重量%）は1〜32.3である。

30 【0039】焼結時の反応においては、少なくともMo<sub>5-X</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-Y</sub>（0≤X≤2, 0≤Y≤1）が形成する。焼結後は少なくともSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>とMoSi<sub>2</sub>とMo<sub>5-X</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-Y</sub>とが混在し、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粒子を包む少なくともMoSi<sub>2</sub>とMo<sub>5-X</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-Y</sub>粒子とが互いに連続する組成が得られる。以下、これらにつき詳細に説明する。

【0040】即ち、上記セラミックヒータ1は、図1に示すごとく、円棒状の絶縁性セラミック体よりなる支持体3と、支持体3の先端部に埋設されたU字状の上記導電性セラミック体よりなる発熱体2と、支持体3の基端部及び中央部に埋設された断面円形の電極線4、5とからなる。

【0041】電極線4、5の基端部は、支持体3の外周に露出してターミナル43、53を形成している。電極線4、5の先端部41、51は、発熱体2の両端面に接続されている。電極線4、5は通常タングステン、モリブデン等の高融点金属又はその合金からなるが、本例においては断面円形のタングステン線を用いている。ターミナル43、53の曲率半径は、支持体3の半径に等し

い。

【0042】次に、上記セラミックヒータ1の製造方法について説明する。発熱体2である導電性セラミック体を製造するに当たり、まず、平均粒径 $10\mu\text{m}$ の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末と、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の $\text{MoSi}_2$ 粉末と、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の $\beta\text{-SiC}$ 粉末とを原料粉末とする。原料粉末の総量100重量%に対して、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末は50.0重量%含有されている。 $\text{MoSi}_2$ 粉末は25.0~48.5重量%、 $\beta\text{-SiC}$ 粉末は1.5~25.0重量%の間で変化させる。 $\text{MoSi}_2$ と $\text{SiC}$ との重量比( $\text{MoSi}_2$ の重量%/ $\text{SiC}$ の重量%)は1~32.3である。

【0043】上記原料粉末に、その総量を100重量部として、焼結助材としての $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末10重量部を添加する。これをエタノール等の溶媒にて混合、攪拌し、乾燥後パラフィン、アタックチックポリプロピレン、高密度ポリエチレンよりなるバインダを加え、ニーダにより180℃で3時間混練して、導電性セラミック体の混合粉末を得る。

【0044】また、支持体3である絶縁性セラミック体を製造するに当たり、まず、平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末50.0重量%と平均粒径 $1\mu\text{m}$ の $\text{MoSi}_2$ 粉末50.0重量%とを混合して原料粉末とする。この原料粉末に、その総量を100重量部として、焼結助材としての $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末10重量部を添加し、上記の導電性セラミック体と同様の方法により、絶縁性セラミック体の混合粉末を得る。

【0045】次に、上記の導電性セラミック体用の混合粉末と、絶縁性セラミック体用の混合粉末とを用いて、射出成形法により一体成形体を作製する。このとき、上記電極線4、5は一体的に内蔵させておく。次に、この一体成形体を一旦窒素雰囲気中500℃まで加熱して、上記バインダを飛散させる。その後、1750℃、アルゴン雰囲気において、ホットプレス法により加熱焼結して、導電性セラミック体を得る。

【0046】加熱焼結後、外形を $\phi 3.5\text{mm}$ まで削り、図1の形状にする。ここで、導電性セラミック体は半円状断面で、断面積が $2\text{mm}^2$ 、電極線4、5のプラス側端面から一端面までの導電部長さは14mmとする。

【0047】上記セラミックヒータ1は、図2に示すごとく、ディーゼルエンジン用のグロープラグ19の先端に取り付けられる。即ち、セラミックヒータは、支持体3の側面に施したニッケルメッキ層を介して金属の中空パイプ6に嵌着、ロウ付けされている。中空パイプ6は、セラミックヒータ1を保持するとともに、電極線5のターミナル53と電気的に接続されている。中空パイプ6の外周には、両端開口筒状の金属ハウジング10の先端部が嵌着、ロウ付けされている。金属ハウジング10は、図示しないエンジンへの取り付けネジ101を有

している。

【0048】電極線4のターミナル43には、支持体3の基端部を覆うように、金属キャップ7がロウ付けされている。金属キャップ7には、金属線8の一端が溶接されている。金属線8の他端は中軸9の先端に溶接されている。中軸9の基端部に形成された雄ネジ部91は図示しない電極と接続されている。中軸9は、ハウジング10内に嵌入されている。中軸9は、ハウジング10からガラスシール11および絶縁ブッシュ12により電氣的に絶縁されている。絶縁ブッシュ12は、雄ネジ部91に螺着されたナット13により固定されている。

【0049】上記のグロープラグ19は、図示しない電源から中軸9、金属線8、金属キャップ7、電極線4、発熱体2、電極線5、中空パイプ6、ハウジング10を介して、図示しないグロープラグへの通電が可能となっている。

【0050】次に、本例のセラミックヒータの諸特性を測定した。その結果、常温抵抗値は $0.162\sim 3.016\Omega$ 、1000℃での抵抗値は $0.653\sim 4.313\Omega$ であった。抵抗変化率(1000℃の抵抗値/常温の抵抗値)は、 $1.43\sim 4.03$ の間で変化した。そして、 $\text{MoSi}_2$ 量を増加するに連れて導電性セラミック体の抵抗変化率が増加し、逆に $\text{MoSi}_2$ 量を減らす場合には抵抗変化率も減少した。このことから、本例のセラミックヒータは、 $\text{MoSi}_2$ と $\text{SiC}$ との添加量を増減することにより、任意の抵抗変化率を容易に設定することができることがわかる。

【0051】次に、セラミックヒータが1200℃となる電圧にて通電1分と通電停止1分とを繰り返して耐久試験を行ったところ、19000~25000サイクル目で、抵抗値が試験前に対して10%変化した。10000サイクル以上であれば、実用上問題がないことから、本例のセラミックヒータは、その目標値をはるかに上回っており、優れた耐久性を有しているといえる。

#### 【0052】実施例2

本例においては、導電性セラミック体の混合粉末の組成を変えて、セラミックヒータを作製し、その諸特性を測定した。導電性セラミック体の混合粉末は、表2に示すごとく、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ と $\text{MoSi}_2$ と $\beta\text{-SiC}$ とからなる原料粉末、及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Y}_2\text{O}_3$ とからなる焼結助材の配合割合を変えて調製した。

【0053】その他は、実施例1と同様にして、各々のセラミックヒータを製造し、試料a~qとした。また、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{SiC}$ の配合割合を、図3の三元組成図に示した。なお、図3の三元組成図中に示す点a~qは、試料a~qに対応している。各セラミックヒータについて、実施例1と同様の方法により、表2に示す抵抗値、抵抗変化率、及び耐久性を測定した。その結果を表2に示した。

#### 【0054】



【表2】

表2

試料	混合粉末の組成（重量部）					抵抗値（Ω）		抵抗変化率	耐久性（119%）	備 考
	原料粉末（重量%）			焼結助材						
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	MoSi <sub>2</sub>	SiC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	常 温	1000℃			
a	20.0	80.0	0	0	10.0	0.015	0.074	4.93	12000	範囲外
b	20.0	78.0	2.0	0	10.0	0.021	0.101	4.81	18000	範囲内
c	20.0	60.0	20.0	10.0	0	0.150	0.603	4.02	20000	
d	20.0	50.0	30.0	5.0	5.0	0.590	1.800	3.05	23000	
e	20.0	45.0	35.0	0	10.0	1.228	2.763	2.25	22000	
f	20.0	40.0	40.0	0	10.0	1.706	2.731	1.39	24000	
g	20.0	38.0	42.0	0	10.0	2.240	3.158	1.41	23000	範囲外
h	50.0	50.0	0	0	10.0	0.122	0.514	4.21	13000	範囲内
i	50.0	48.5	1.5	0	10.0	0.162	0.653	4.03	19000	
j	50.0	40.0	10.0	0	10.0	0.404	1.402	3.47	22000	
k	50.0	30.0	20.0	0	10.0	1.312	3.106	2.37	25000	
l	50.0	25.0	25.0	0	10.0	3.016	4.313	1.43	24000	
m	50.0	23.0	27.0	0	10.0	4.274	6.026	1.41	25000	範囲外
n	80.0	20.0	0	0	10.0	4.873	10.920	2.24	10000	範囲内
o	80.0	19.5	0.5	0	10.0	6.026	11.930	1.98	16000	
p	80.0	10.0	10.0	0	10.0	10.550	14.550	1.38	20000	
q	82.0	8.0	12.0	0	10.0	13.760	18.260	1.40	22000	範囲外

【0055】次に、測定結果について説明する。まず、 $\beta$ -SiC無添加の、MoSi<sub>2</sub>とSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>とを原料粉末とした試料a, h, nについて説明する。MoSi<sub>2</sub>は導電性セラミックであるため、MoSi<sub>2</sub>添加量が多いaは、低い抵抗値、高い抵抗変化率となった。逆に、その添加量が少ないnは、抵抗値は高く、抵抗変化率は小さくなった。この結果から、MoSi<sub>2</sub>の添加量

【0056】上記のように、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>とMoSi<sub>2</sub>との比率を変えるのみで、導電性セラミック体の抵抗値が変化する理由は、導電バスの大きさがMoSi<sub>2</sub>の添加量で決定されるためであると考えられる。

【0057】また、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>とMoSi<sub>2</sub>との比率を変えるのみで、導電性セラミック体の抵抗変化率が変化する理由は、文献等に表示される導電性セラミック体の抵抗変化率が導電部全体が導電体よりなるヒータの値であるのに対し、本例のようにセラミックヒータが導電性セラミック体と絶縁性セラミック体との混合組織の場合は、絶縁性セラミック体の混在による実質導電部の減少、絶縁性セラミック体と導電体セラミック体との線膨張係数の差による各粒子への熱応力により生ずる接触抵抗等が、複雑に影響しているためであると考えられる。

【0058】次に、 $\beta$ -SiC添加の効果について、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>量が50重量%の試料h, i, j, k, l, mにより説明する。 $\beta$ -SiC量をi, j, k, l, mと\*

\*増してゆくと、抵抗変化率は小さくなる。そして、試料l, mの結果より、所定量以上の $\beta$ -SiCを添加しても、もはや抵抗変化率は変わらない。このことは、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>量が20重量%の試料a, b, c, d, e, f, g, 及びSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>量が80重量%の試料n, o, pについてもいえる。

【0059】以上の結果をまとめると、 $\beta$ -SiC量はMoSi<sub>2</sub>量の1/40からMoSi<sub>2</sub>量と同量までの間、即ちMoSi<sub>2</sub>量と $\beta$ -SiC量との重量比(MoSi<sub>2</sub>の重量%/ $\beta$ -SiCの重量%)が1~40の間において、MoSi<sub>2</sub>量と $\beta$ -SiC量を適当に設定することにより、導電性セラミック体の寸法を変えずに一定形状の発熱体で所定の抵抗値と所定の抵抗変化率を有するセラミックヒータを容易に得ることができることがわかる。また、 $\beta$ -SiCを添加すると耐久性も大幅に向上すること、更に、本発明のセラミックヒータの特性は焼結助材の影響を受けないこともわかる。

【0060】ここで、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>は、80重量%を越えて添加すると、早期に常温抵抗値が変化し、実用化が困難となる。その理由は、絶縁性セラミックであるSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の量が多くなりすぎ、導電バスの断面積が小さくなってしまい、通電時のストレスが過大となり、導電部の変質が促進されるものと考えられる。また、20重量%未満の場合には、高い強度を実現するSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が少なくなりすぎ、使用中にクラックが発生するため、この場合にも実用に適さない。

【0061】以上のことより、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が20~80

重量%と、 $\text{MoSi}_2$  と  $\beta\text{-SiC}$  が総量で80~20重量%であり、 $\text{MoSi}_2$  量と  $\beta\text{-SiC}$  量の重量比 ( $\text{MoSi}_2$  の重量%/ $\beta\text{-SiC}$  の重量%) が1~40である原料粉末を出発原料とすることが望ましいといえる。即ち、図3の三元組成図において、b, f, p, oを直線により結ぶことより囲まれた組成範囲内の適当な組成を選定することが望ましい。

【0062】以上、本発明の効果を  $\beta\text{-SiC}$  の添加の例で述べたが、焼結時の  $\text{SiC}$  の分解により本発明の抵抗値、抵抗変化率、及び耐久性が得られること、並びに焼結時に  $\alpha\text{-SiC}$  が  $\beta\text{-SiC}$  に一部変化することから、 $\alpha\text{-SiC}$  でも同様の効果が得られることが言える。また、原料粉末の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  は  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  粉末、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  粉末、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  粉末と  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  粉末との混合粉末により確認したが、全て、本発明と同様の優れた効果が確認された。

【0063】また、平均粒径については、 $10\mu\text{m}$  の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末と、 $1\mu\text{m}$  の  $\text{MoSi}_2$  粉末と、 $0.3\mu\text{m}$  の  $\beta\text{-SiC}$  粉末の例で述べたが、要は、焼結後に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子を含む少なくとも  $\text{MoSi}_2$  と  $\text{Mo}_{0.5-x}\text{Si}_{1.5-x}\text{C}_{1-y}$  粒子が互いに連続した組織となった導電性セラミック体が形成されればよい。

【0064】我々の経験からは、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の平均粒径は、 $\text{MoSi}_2$  及び  $\text{SiC}$  の平均粒径の3倍以上であればよい。3倍未満の場合には、 $\text{MoSi}_2$  と  $\text{Mo}_{0.5-x}\text{Si}_{1.5-x}\text{C}_{1-y}$  粒子が連続した組織を形成しない場合があった。3倍以上としたのは、平均粒径が  $0.01\sim 0.03\mu\text{m}$  と超微粒子の  $\text{SiC}$  を用いても、同様の結果が得られたため、上限は設定しなかった。

#### 【0065】実施例3

本発明の実施例に係るセラミックヒータにおいては、導電体セラミック体が、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{MoSi}_2$  と  $\text{Mo}$  のホウ化物(添加材)と焼結助材とを用いて製造されたものである。

【0066】上記導電体セラミック体の製造方法について説明する。まず、平均粒径  $10\mu\text{m}$  の  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  粉末と、平均粒径  $1\mu\text{m}$  の  $\text{MoSi}_2$  粉末と、平均粒径  $1\mu\text{m}$  の  $\text{MoB}$  粉末とを原料粉末とする。原料粉末の総量100重量%に対して、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  粉末は50.0重量%添加されている。 $\text{MoSi}_2$  粉末は25.0~49.0重量%、 $\text{MoB}$  粉末は25.0~1.0重量%の間でそれぞれ変化させる。

【0067】上記原料粉末に、その総量を100重量部として、焼結助材としての  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末10重量部添加する。これをエタノール等の溶媒にて混合、攪拌し、乾燥後パラフィン、アタックチックポリプロピレン、高密度ポリエチレンよりなるバインダを加え、ニーダにより  $180^\circ\text{C}$  で3時間混練して、導電性セラミック体の混合粉末を得る。

【0068】また、支持体である絶縁性セラミック体

は、平均粒径  $1\mu\text{m}$  の  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  粉末50.0重量%と平均粒径  $1\mu\text{m}$  の  $\text{MoSi}_2$  粉末50.0重量%とを用いて、上記と同様にして、絶縁性セラミック体の基本原料を得る。次に、上記の導電性セラミック体の混合粉末と絶縁性セラミック体の混合粉末とを用いて、射出成形法により一体成形体を作製する。一体成形体を一旦窒素雰囲気中  $500^\circ\text{C}$  まで加熱して、上記バインダを飛散させる。その後、 $1730^\circ\text{C}$ 、アルゴン雰囲気において、ホットプレス法により加熱焼結する。これにより、セラミックヒータを得る。その他は、実施例1と同様である。

【0069】次に、本例のセラミックヒータの諸特性を測定した。その結果、常温抵抗値は  $0.258\sim 3.382$ 、 $1000^\circ\text{C}$  での抵抗値は  $1.078\sim 6.798\Omega$  であった。抵抗変化率 ( $1000^\circ\text{C}$  の抵抗値/常温の抵抗値) は、 $4.18\sim 2.01$  と変化した。このことから、本例のセラミックヒータは、 $\text{MoSi}_2$  と添加材との添加量を増減することにより、任意の抵抗変化率を容易に設定することができることがわかる。

【0070】次に、セラミックヒータの耐久試験を実施例1と同様にして行なったところ、 $17000\sim 18000$  サイクル目で、抵抗値が試験前に対して、10%変化した。実用上問題がない  $10000$  サイクルを遙に上回っているので、本例のセラミックヒータは優れた耐久性を有しているといえる。

#### 【0071】実施例4

本例においては、導電体セラミック体の混合粉末の組成とセラミックヒータの諸特性との関係を調査した。まず、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{MoSi}_2$  との配合比がセラミックヒータの諸特性に与える影響を調査した。

【0072】調査に当たり、まず、表3に示すごとく、添加材を用いることなく、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末と  $\text{MoSi}_2$  粉末との配合比を変えて導電性セラミック体の混合粉末を調製し、該混合粉末より各々セラミックヒータを作製して、試料1~7とした。これらについて、表3に示すの諸特性を、実施例1と同様に測定した。

【0073】表3より明らかなように、常温抵抗値は絶縁材である  $\text{Si}_3\text{N}_4$  量が少ない試料1が低い。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  量を試料2~7へと多くすると、常温抵抗値は順次高くなる。また、耐久性については、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  量が20重量%未満の試料1は使用中の繰り返し熱応力により  $4000$  サイクルでクラックが発生し、実用化に適さない。この理由は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は、セラミックヒータの強度向上に寄与するものであり、この  $\text{Si}_3\text{N}_4$  量が少なく、強度が低下したものと考えられる。

【0074】 $\text{Si}_3\text{N}_4$  を80重量%を超えて添加した試料7も、早期に常温抵抗値が変化して、実用化が困難であった。この理由は、絶縁性セラミックである  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の量が多くなりすぎ、導電バスの断面積が小さくなってしまい、通電時のストレスが過大となり導電部の変

質が促進されるものと考えられる。表3の結果より、実用化を考えると、導電性の発熱体を形成するための $\text{Si}_3\text{N}_4$ 量は、20～80重量%であることが望ましいといえる。

【0075】次に、表3の結果を踏まえ、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ と $\text{MoSi}_2$ と添加材としての金属Moとの配合比がセラミックヒータの諸特性に与える影響を調査した。即ち、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ と $\text{MoSi}_2$ と金属Moとよりなる原料粉末を、表4、表5に示す配合割合で調製した。これらを用いて作製したセラミックヒータを、各々試料2、4、6、8～21とし、これらの諸特性を実施例1と同様に測定した。その結果を表4、表5に示した。

【0076】上記の結果について説明する。両表の中、 $B/A$ は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 量と $\text{MoSi}_2$ 量と添加材としてのMo量との総重量100重量%に対する、 $\text{MoSi}_2$ に含まれるMo量をA重量%とし、添加材としてのMo量をB重量%としたときの重量比( $B/A$ )である。Mo $\text{Si}_2$ に含まれるMoの量(A重量%)は、表5の中のMo $\text{Si}_2$ の重量%の下括弧内に記してある。

【0077】次に、上記測定結果について、考察する。まず、添加材としてのMoの添加のない、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ と $\text{MoSi}_2$ とを原料粉末とした試料2、4、6、の結果より(表3)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ と $\text{MoSi}_2$ との重量比のみを変えるだけであっても抵抗変化率は変わるが、常温、\*

表3

試料	混合粉末の組成 (重量部)			常 温 抵抗値 (Ω)	耐久性 (1/f)	備 考
	原料粉末 (重量%)		焼結助材			
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	MoSi <sub>2</sub>				
1	18.0	82.0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.013	4000	クラック発生
2	20.0	80.0	10.0	0.015	12000	
3	35.0	65.0	10.0	0.065	17000	
4	50.0	50.0	10.0	0.122	13000	
5	65.0	35.0	10.0	2.016	18000	
6	80.0	20.0	10.0	4.873	10000	
7	82.0	18.0	10.0	5.983	8000	

【0081】

※ ※【表4】

\*1000℃での抵抗値も大きく変化してしまい、一定形状の発熱体で所定の常温抵抗値と抵抗変化率とを得ることは困難であることがわかる。その理由は、実施例2で述べた。

【0078】次に、本発明の添加材としての金属Moの添加の効果を、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の添加量が50重量%である試料4、13、14、15、16、17において説明する。Moを添加しない試料4の抵抗変化率は4.21である。そして、Mo量を試料13～17と増してゆくと、抵抗変化率が小さくなる。そして、試料16、17の結果より、所定量以上Moを添加しても、もはや抵抗変化率は変わらない。この結果は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の添加量が80重量%である試料6、18、19、20、21についてもいえる。

【0079】表4、表5の結果をまとめると、Mo $\text{Si}_2$ に含まれるMoの量(A重量%)と添加材としてのMoの量(B重量%)との比( $B/A$ )が、0.025～3になるようにMo $\text{Si}_2$ 量とMo量とを設定することにより、必要に応じて若干導電部の寸法を変えるのみで所定の抵抗値及び所定の抵抗変化率を有するセラミックヒータが、容易に得られることがわかる。更に、本発明は、焼結助材の影響を受けないこともわかる。

【0080】

【表3】

表4

試料	混合粉末の組成 (重量部)					B/A	抵抗値 (Ω)		抵抗変化率	耐久性 (17%)	備 考
	原料粉末 (重量%)			焼結助材			常 温	1000℃			
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	MoSi <sub>2</sub>	Mo	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
2	20.0	80.0 (50.5)	0.0	10.0	0.0	0.0	0.015	0.074	4.93	12000	範囲外
8	20.0	78.8 (49.7)	1.2	10.0	0.0	0.024	0.023	0.111	4.83	12000	
9	20.0	60.0 (37.9)	20.0	10.0	0.0	0.53	0.185	0.581	2.98	13000	範囲内
10	20.0	40.0 (25.2)	40.0	10.0	0.0	1.59	0.928	1.902	2.05	13000	
11	20.0	27.5 (17.4)	52.5	10.0	0.0	3.02	1.780	2.707	1.40	14000	範囲外
12	20.0	25.0 (15.8)	55.0	10.0	0.0	3.48	1.920	2.707	1.40	12000	

【0082】

\* \* 【表5】

表5

試料	混合粉末の組成 (重量部)					B/A	抵抗値 (Ω)		抵抗変化率	耐久性 (17%)	備考
	原料粉末 (重量%)			焼結助材			常温	1000℃			
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	MoSi <sub>2</sub>	Mo	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
4	50.0	50.0 (31.5)	0.0	10.0	0.0	0.0	0.122	0.514	4.21	13000	範囲外
13	50.0	49.0 (30.0)	1.0	5.0	5.0	0.032	0.201	0.824	4.10	17000	範囲内
14	50.0	35.0 (22.1)	15.0	0.0	10.0	0.68	1.532	4.213	2.75	19000	範囲内
15	50.0	25.0 (15.8)	25.0	10.0	0.0	1.59	3.233	6.401	1.98	17000	
16	50.0	17.5 (11.0)	32.5	5.0	5.0	2.95	4.823	8.565	1.42	18000	
17	50.0	15.0 (9.46)	35.0	10.0	0.0	3.70	4.953	8.934	1.40	18000	範囲外
6	80.0	20.0 (12.6)	0.0	10.0	0.0	0.0	4.873	10.920	2.24	10000	範囲内
18	80.0	19.7 (12.4)	0.3	10.0	0.0	0.024	4.982	11.016	2.22	14000	
19	80.0	10.0 (6.31)	10.0	10.0	0.0	1.59	7.528	12.195	1.82	13000	
20	80.0	7.0 (4.42)	13.0	10.0	0.0	2.94	10.832	15.381	1.41	12000	範囲外
21	80.0	6.0 (3.79)	14.0	10.0	0.0	3.69	12.654	17.716	1.40	14000	

## 【0083】実施例5

本例においては、添加材として、表6に示すMoの炭化物又はMoのホウ化物を添加材として用い、該添加材と $\text{MoSi}_2$ との配合比を変えて、セラミックヒータ（試料22～33）を製造した。その他は、実施例4と同様である。これらの試料の諸特性について測定し、表6に示した。

【0084】表5に示す結果より、実施例4の表4、表5の結果と同様に、 $\text{MoSi}_2$ に含まれるMoの量（A重量%）とMoの炭化物、Moのホウ化物からなる添加材に含まれるMoの量（B重量%、表6の括弧内の値）の比（B/A）が、 $0.025 \leq B/A \leq 3$ である原料粉末を出発原料にすることが望ましいといえる。 ※

※【0085】結局、本発明は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ と $\text{MoSi}_2$ と添加材とよりなる原料粉末100重量%に対して、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ が20～80重量%であり、 $\text{MoSi}_2$ に含まれるMoの量（A重量%）と、金属Mo、Moの炭化物、ホウ化物の1種又は2種以上に含まれるMoの量（B重量%）との比（B/A）が、 $0.025 \sim 3$ である組成が望ましい。

【0086】また、本例のセラミックヒータにおいても、実施例2と同様に、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の平均粒径は、 $\text{MoSi}_2$ とMoとの平均粒径の3倍以上であることが望ましい。

【0087】

【表6】

19  
表6

20

試料	混合粉末の組成 (重量部)				R/A	抵抗値 (Ω)		抵抗率 (%)	耐久性 (177)	備考
	混合粉末の組成 (重量%)									
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	MoSi <sub>2</sub>	添加材	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		常 温	1000℃			
22	50.0	49.0 (30.8)	MoB 1.0 (0.80)	10.0	0.029	0.258	1.078	4.18	17000	範囲内
23	50.0	25.0 (15.8)	MoB 25.0 (22.5)	10.0	1.42	3.382	6.798	2.01	18000	
24	50.0	18.0 (10.1)	MoB 34.0 (30.6)	10.0	3.03	4.568	6.441	1.41	16000	範囲外
25	50.0	49.0 (30.8)	Mo <sub>2</sub> B <sub>3</sub> 1.0 (0.78)	10.0	0.025	0.238	0.990	4.16	17000	範囲内
26	50.0	25.0 (15.8)	Mo <sub>2</sub> B <sub>3</sub> 25.0 (18.5)	10.0	1.23	3.189	6.568	2.06	16000	
27	50.0	15.0 (8.48)	Mo <sub>2</sub> B <sub>3</sub> 35.0 (27.3)	10.0	2.89	5.061	7.268	1.43	18000	
28	50.0	49.0 (30.8)	Mo <sub>2</sub> C 1.0 (0.84)	10.0	0.030	0.188	0.840	4.24	16000	
29	50.0	25.0 (15.8)	Mo <sub>2</sub> C 25.0 (28.5)	10.0	1.49	3.078	6.521	2.12	17000	
30	50.0	17.0 (10.7)	Mo <sub>2</sub> C 33.0 (31.1)	10.0	2.91	4.787	6.893	1.44	16000	
31	50.0	49.0 (30.8)	MoB 0.5 (0.45) Mo <sub>2</sub> C 0.5 (0.47)	10.0	0.030	0.206	0.859	4.17	15000	
32	50.0	25.0 (15.8)	Mo <sub>2</sub> B <sub>3</sub> 15.0 (11.7) Mo <sub>2</sub> C 10.0 (8.41)	10.0	1.94	3.104	6.332	2.04	16000	
33	50.0	18.0 (10.1)	Mo <sub>2</sub> B <sub>3</sub> 15.0 (11.7) Mo 18.0	10.0	3.04	5.248	7.344	1.40	18000	範囲外

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のセラミックヒータの断面図。

【図2】実施例1のセラミックヒータを設けたグローブラグの断面図。

【図3】実施例2の導電体セラミック体の三元組成図。

【符号の説明】

\* 1...セラミックヒータ、

19...グローブラグ、

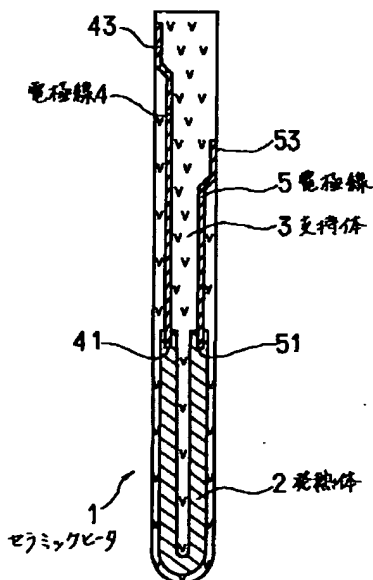
2...発熱体、

3...支持体、

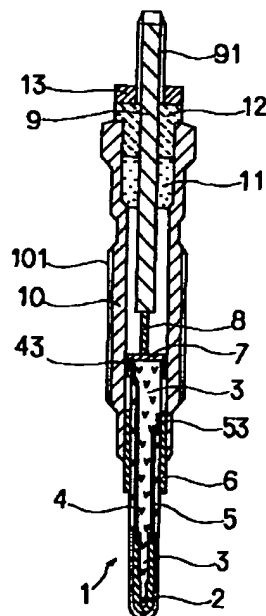
4, 5...電極線、

\*

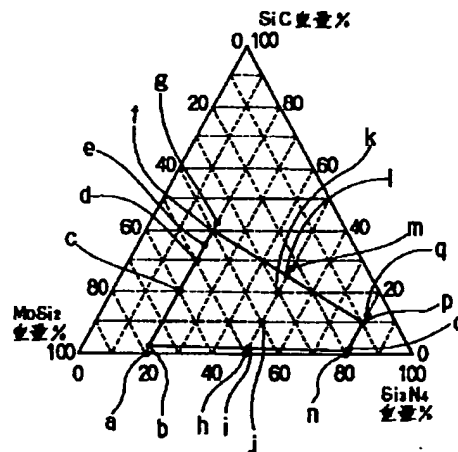
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 2 3 Q	7/00		C 0 4 B 35/56	1 0 1 U
H 0 5 B	3/14		35/58	1 0 2 W

(72)発明者 安藤 郁也  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電  
装株式会社内

(72)発明者 山田 勝則  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 神谷 信雄  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**